

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
1 November 2001 (01.11.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/82368 A2**

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **H01L 21/768**

(21) International Application Number: **PCT/US01/13278**

(22) International Filing Date: **24 April 2001 (24.04.2001)**

(25) Filing Language: **English**

(26) Publication Language: **English**

(30) Priority Data:  
60/199,580                      25 April 2000 (25.04.2000)    **US**

(71) Applicant: **TOKYO ELECTRON LIMITED [JP/JP];**  
Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo 107-8481 (JP).

(72) Inventors: **BIBERGER, Maximilian, A.;** 737-6 Loma  
Verde Avenue, Palo Alto, CA 94303 (US). **SCHILLING,**  
**Paul, E.;** 8407 Seeno Avenue, Granite Bay, CA 95746  
(US).

(74) Agents: **HAVERSTOCK, Thomas, B. et al.;** Haverstock  
& Owens LLP, Suite 420, 260 Sheridan Avenue, Palo Alto,  
CA 94306 (US).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

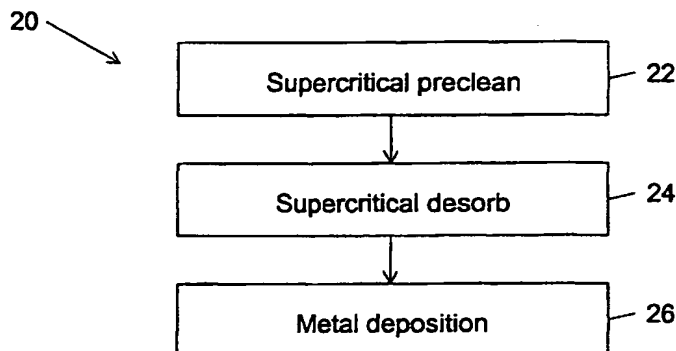
(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian  
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European  
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— *without international search report and to be republished  
upon receipt of that report*

[Continued on next page]

(54) Title: **METHOD OF DEPOSITING METAL FILM AND METAL DEPOSITION CLUSTER TOOL INCLUDING SUPER-CRITICAL DRYING/CLEANING MODULE**



WO 01/82368 A2

(57) Abstract: A method of depositing a metal film on a substrate includes a supercritical preclean step, a supercritical desorb step, and a metal deposition step. Preferably, the preclean step comprises maintaining supercritical carbon dioxide and a chelating agent in contact with the substrate in order to remove an oxide layer from a metal surface of the substrate. More preferably, the preclean step comprises maintaining the supercritical carbon dioxide, the chelating agent, and an acid in contact with the substrate. Alternatively, the preclean step comprises maintaining the supercritical carbon dioxide and an amine in contact with the oxide layer. The desorb step comprises maintaining supercritical carbon dioxide in contact with the substrate in order to remove adsorbed material from the substrate. The metal deposition step then deposits the metal film on the substrate without exposing the substrate to an oxidizing material which oxidizes the metal surface of the precleaned substrate and without exposing the substrate to a nonvolatile adsorbing material which adsorbs to the substrate. An apparatus for depositing the metal film on a substrate includes a transfer module, a supercritical processing module, a vacuum module, and a metal deposition module. The supercritical processing module is coupled to the transfer module. The vacuum module couples the metal deposition module to the transfer module. In operation, the apparatus for depositing the metal film performs the supercritical preclean step, the supercritical desorb step, and the metal deposition step.

WO 01/82368 A2



*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

**METHOD OF DEPOSITING METAL FILM AND  
METAL DEPOSITION CLUSTER TOOL INCLUDING  
SUPERCRITICAL DRYING/CLEANING MODULE**

**RELATED APPLICATIONS**

This application claims priority from U.S. Provisional Patent Application No. 60/199,580 filed on Apr. 25, 2000, which is incorporated by reference.

**FIELD OF THE INVENTION**

This invention relates to the field of deposition of films. More particularly, this invention relates to the field of deposition of films onto a substrate where a prior processing step includes desorbing or precleaning of the substrate.

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

Deposition of a metal film in semiconductor processing often requires desorb and preclean steps prior to the deposition of the metal film. The desorb and preclean steps assure good adhesion of the metal film to a substrate and also provides better contact resistance between a substrate metal and the metal film.

In the prior art, the desorb step, the preclean step, and the deposition of the metal film take place within a cluster tool so that the substrate is not exposed to atmosphere between the desorb or preclean steps and the deposition of the metal film.

The desorb step of the prior art heats the substrate under vacuum in order to degas the substrate. By heating the substrate under vacuum, material adsorbed to the surface of the substrate or absorbed within the substrate are removed from the substrate. Typical process conditions include vacuum of  $10^{-3}$  Torr or higher vacuum, and temperature within the range of 200 and 400 °C. Generally, higher temperatures are employed in order to minimize process times, which for the higher temperatures are generally within the range of 30 and 60 s.

The preclean step of the prior art exposes the substrate to ion bombardment in what is often referred to as a sputter-etch preclean. In the sputter-etch preclean, argon ions, hydrogen ions, helium ions, or some combination thereof, and electrons form a plasma, which bombards a surface of the substrate to sputter away a thin layer of material. Typically, in the semiconductor processing, an etching step precedes the deposition of the metal film. The etching step forms trenches and via holes in the substrate to an underlying metal layer. After the etching step, an oxide forms on an exposed surface of the underlying metal layer at the via holes due to exposure of the substrate to atmosphere. The sputter-etch preclean attempts to etch away the oxide and any remaining residue after ashing and wet cleaning. The sputter-etch preclean typically requires a vacuum of  $10^{-3}$  Torr or higher vacuum.

A particular metal deposition process of the prior art deposits a barrier metal layer and a copper seed layer onto a semiconductor substrate forming contacts with an

underlying copper layer at the via holes. In the etching step, the via holes are formed through silicon dioxide and silicon nitride layers to the underlying copper layer. In another etching step of the prior art, the via holes are formed in low-k dielectric materials such as a polymer-based materials and fluorine or carbon containing oxides. After the etching step and before the deposition of the metal film, a plasma ashing step and a wet cleaning step substantially remove photoresist, photoresist residue, and etch residue leaving material adsorbed to the surface of the substrate and leaving a thin copper oxide layer on the underlying copper layer at the via holes. The desorb step of the prior art removes the material adsorbed to the surface of the substrate. The sputter-etch preclean removes the copper oxide layer within the via holes and removes an exposed layer of the substrate surrounding the via holes. The barrier metal is then deposited followed by the copper seed layer. Subsequently, an electroplating step deposits an additional copper layer on the copper seed layer.

The cluster tool of the prior art includes a handoff station, a front transfer module, a back transfer module, a degas module, a sputter-etch module, and a metal deposition module. The front transfer module includes a first robot. The back transfer module includes a second robot. The handoff station is coupled to the front transfer module by a first valve or loadlock. The degas module and the sputter-etch module are coupled to the front transfer module. The back transfer module is coupled to the front transfer module by a second valve or loadlock. The metal deposition module is coupled to the back transfer module. Often, the cluster tool includes two degas modules, two sputter-etch modules, and two or more metal deposition modules. In operation, the front and back transfer modules operate at vacuum. A second cluster tool for performing the desorb, preclean and metal deposition of the prior art includes a single transfer module, the degas module, the sputter-etch module, and the metal deposition module, where the degas module, the sputter-etch module, and the metal deposition module are coupled to the single transfer module.

Operation of the cluster tool begins with the first robot transferring a substrate from the handoff station to the degas module, where the desorb step takes place. The first robot then transfers the substrate to the sputter-etch module where the sputter-etch preclean takes place. The first robot then transfers the substrate to the second robot, which places the substrate in the metal deposition module. After the deposition of the metal film, the second robot then returns the substrate to the first robot, which returns the substrate to the handoff station.

Because the desorb step of the prior art operates at elevated temperatures, there is potential for temperature induced damage of the substrate. This concern is especially apt for polymer materials because future integrated circuits may employ the polymer materials as insulators due to their low dielectric constant properties.

In the preclean step, the plasma can cause plasma damage of the surface of the substrate. Also, it is well known that the sputter-etch preclean causes corner clipping

at edges of the trenches and at edges of the via holes creating facets. The corner clipping is especially detrimental to smaller dimension integrated circuits since the corner clipping reduces separation of adjacent lines leading to unacceptable electrical interference between the adjacent lines. Not only does the sputter-etch preclean cause physical damage of integrated circuits, it could also causes electrical damage.

Further, sputtering of the underlying metal layer in the trenches and the via holes can cause barreling as well as causing deposition of sputtered material on sidewalls of the trenches and the via holes. For example, sputter-etch preclean of the copper oxide layer within the via holes causes copper and copper oxide to deposit on the sidewalls of the via holes. Moreover, the sputter-etch preclean is inappropriate for precleaning polymer based materials due to expected damage caused by the physical bombardment in the sputter-etch preclean. Also, even if the sputter-etch preclean can be used, the hydrogen ions cannot be used when the polymer materials are exposed since the hydrogen will hydrate the polymer-based materials. Additionally, the sputter-etch preclean becomes less effective as an aspect ratio (depth divided by width) of the trenches and of the via holes increases.

Both the degas module and the sputter-etch module require high vacuum pumps and associated vacuum plumbing, which increases purchase and maintenance costs of the cluster tool. The sputter-etch module further increases the purchase and maintenance costs of the cluster tool because it relatively complex and requires frequent maintenance to ensure that it does not become a source of particulate contamination.

What is needed is a desorb method compatible with metal deposition that does not require excessive temperatures.

What is needed is a preclean method compatible with metal deposition that does not use a plasma.

What is needed is a desorb method compatible with low-k materials such as polymer materials, and fluorine or carbon containing oxides.

What is needed is a preclean method compatible with low-k materials such as polymer materials, and fluorine or carbon containing oxides.

What is needed is a desorb method compatible with metal deposition which is less expensive.

What is needed is a preclean method compatible with metal deposition which is less expensive.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

A method of depositing a metal film on a substrate includes a supercritical preclean step, a supercritical desorb step, and a metal deposition step. Preferably, the preclean step comprises maintaining supercritical carbon dioxide and a chelating agent in contact with the substrate in order to remove an oxide layer from a metal

surface of the substrate. More preferably, the preclean step comprises maintaining the supercritical carbon dioxide, the chelating agent, and an acid in contact with the substrate where the acid dissolves the oxide layer while the chelating agent attaches to loose metal ions and carries away the loose metal ions. Alternatively, the preclean step comprises maintaining the supercritical carbon dioxide and an amine in contact with the oxide layer where the amine dissolves the oxide layer and carries away metal ions. The desorb step comprises maintaining supercritical carbon dioxide in contact with the substrate in order to remove adsorbed material from the substrate. The metal deposition step then deposits the metal film on the substrate without exposing the substrate to an oxidizing material which oxidizes the metal surface of the precleaned substrate and without exposing the substrate to a nonvolatile adsorbing material which adsorbs to the substrate.

An apparatus for depositing the metal film on a substrate includes a transfer module, a supercritical processing module, a vacuum module, and a metal deposition module. The supercritical processing module is coupled to the transfer module. The vacuum module couples the metal deposition module to the transfer module. In operation, the apparatus for depositing the metal film performs the supercritical preclean step, the supercritical desorb step, and the metal deposition step.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 schematically illustrates the preferred method of the present invention.

FIG. 2 schematically illustrates an alternative method of the present invention.

FIG. 3 illustrates the preferred metal deposition cluster tool of the present invention.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

The preferred method of the present invention is schematically illustrated in FIG. 1. The preferred method 20 deposits a metal film on a substrate. Preferably, the substrate is a semiconductor substrate having via holes through a dielectric material to an underlying metal layer. When the metal film is deposited on the semiconductor substrate, the metal film contacts the underlying metal layer at the via holes. More preferably, the semiconductor substrate includes via holes and trenches in a dual damascene structure. In the dual damascene structure, the metal layer also contacts the underlying metal layer at the via holes. Alternatively, the metal film is deposited on an alternative substrate where the metal film contacts an exposed metal surface on the alternative substrate.

The preferred method 20 comprises a supercritical preclean step 22, a supercritical desorb step 24, and a metal deposition step 26. In the supercritical preclean step 22, the substrate is maintained in a supercritical chamber and is preferably exposed to supercritical carbon dioxide and a chelating agent. The

chelating agent in conjunction with the supercritical carbon dioxide reacts with an oxide on the underlying metal layer to form chelates of the underlying metal. The supercritical carbon dioxide carries away the chelates. In the supercritical desorb step 24, the substrate is maintained within the supercritical chamber and exposed to supercritical carbon dioxide, which desorbs adsorbed materials or absorbed materials from the substrate.

More preferably, the supercritical preclean step 22 comprises maintaining an acid as well as the supercritical carbon dioxide and the chelating agent in contact with the substrate. The acid acts to dissolve the oxide while the chelating agent attaches to loose metal ions and carries away the loose metal ions.

Preferably, the chelating agent is selected from the group comprising 2,4-pentane-dione, 1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,4-pentanedione, 1,1,1-trifluoropentane-2,4-dione, 2,6-dimethylheptane-3,5-dione, 2,2,7-trimethyloctane-2,4-dione, 2,2,6,6-tetramethyl-heptane-3,5-dione, ethylenediamine diacetic acid (EDTA), and nitrilotriacetic acid (NTA).

Preferably, the acid is selected from the group comprising an organic acid or an inorganic acid depending upon the particular oxide that is being precleaned. Preferably, the organic acid is used for a preclean of copper oxide. More preferably, for the preclean of copper oxide, the organic acid is selected from the group comprising acetic acid, formic acid, oxalic acid and malonic acid; alpha hydroxy acids such as glycolic acid, citric acid, malic acid or lactic acid; or amino acids such as glycine, alanine, leucine, valine, glutamine or lysine.

Preferably, the inorganic acid is used for a preclean of aluminum oxide. More preferably, for the preclean of aluminum oxide, the inorganic acid is selected from the group comprising hydrofluoric acid and buffered hydrofluoric acid formulations such as ammonium fluoride and ammonium bifluoride.

Alternatively, in the preclean step 22, the chelating agent and the acid are replaced by an amine. The amine acts to dissolve the oxide and to carry away metal ions. Preferably, the amine is selected from the group comprising triethanolamine, 2-methylaminoethanol, pyridine, 2,2'-bipyridine, and pentamethyldiethylenetriamine.

In the supercritical preclean step 22, the supercritical chamber is preferably pressurized to an elevated pressure exceeding the critical pressure and the supercritical carbon dioxide and the chelating agent are flowed over the substrate. More preferably, the supercritical carbon dioxide, the chelating agent, and the acid are flowed over the substrate. Alternatively, the supercritical carbon dioxide and the amine are flowed over the substrate.

In order to achieve supercritical conditions within the supercritical chamber, temperature within the chamber must be maintained at or above a critical temperature, which is 30.5 °C. Following this, the pressure is cycled at least one and a half times

between the elevated pressure and a lower pressure. Preferably, the lower pressure is above the critical pressure.

5 The supercritical desorb step 24 is preferably part of the supercritical preclean step 22. Gases and liquids adsorbed to the substrate or absorbed within the substrate will desorb during the supercritical preclean step 22. Elevating the temperature within the chamber is anticipated to improve the supercritical desorb step 24. Alternatively, the supercritical desorb step 24 is performed as a separate step, either before or after the supercritical preclean step 22.

10 Preferably, during the supercritical preclean and desorb steps, 22 and 24, the temperature within the chamber is within the range of 31 and 100 °C. Alternatively, the temperature within the chamber is maintained below a temperature limit of the substrate.

15 The metal deposition step 26 comprises depositing the metal film on the substrate. Preferably, the substrate includes the via holes to the underlying metal layer. The metal deposition step 26 preferably deposits the metal film within the via holes so that the metal film contacts the underlying metal layer. Preferably, the metal deposition step 26 is a chemical vapor deposition (CVD) process. Alternatively, the metal deposition step 26 is a physical vapor deposition (PVD) process.

20 It is important that between the supercritical preclean, supercritical desorb, and metal deposition steps, 22, 24, and 26, the substrate is not exposed to atmosphere or other gases which will form a nonvolatile adsorbate on the substrate, which will not form a nonvolatile absorbate within the substrate, or which will react with the substrate. Forming a volatile adsorbate on the substrate is not detrimental because a brief exposure to vacuum at an end of the supercritical preclean step 22 or at the end of the supercritical desorb step 24 will cause the volatile adsorbate to quickly desorb from the substrate. Similarly, forming a volatile absorbate is not detrimental because the brief exposure to vacuum will cause the volatile absorbate to quickly desorb from the substrate. Preferably, the substrate is maintained in vacuum between the supercritical preclean, supercritical desorb, and metal deposition steps, 22, 24, and 26. Alternatively, the substrate is maintained in an inert gas environment between the supercritical preclean, supercritical desorb, and metal deposition steps, 22, 24, and 26, where the inert gas environment does not form the nonvolatile adsorbate nor the nonvolatile absorbate.

35 By using the supercritical preclean step 22 rather than a sputter-etch preclean step, plasma damage of the substrate is avoided. Further, using the supercritical preclean step 22 rather than the sputter-etch preclean step avoids corner clipping and facet creation at edges of trenches and of via holes, avoids barreling of the trenches and of the via holes, and avoids deposition of sputtered material onto sidewalls of the trenches and of the via holes. Additionally, using the supercritical preclean step 22 rather than the sputter-etch preclean step avoids electrical damage of an integrated

40



circuit that is fabricated on the substrate. Moreover, the supercritical preclean step 22 will cause less damage to polymer based dielectric materials than the sputter-etch preclean step.

Using the supercritical desorb step 24 rather than heating the substrate under vacuum to degas the substrate avoids use of excessive temperature in processing the substrate, which is especially important for the polymer based dielectric materials.

Depending on specific process requirements, either the supercritical preclean step 22 or the supercritical desorb step 24 may be unneeded. In a first alternative method of the present invention, the supercritical preclean step 22 and the metal deposition step 26 are performed but the supercritical desorb step 24 is not performed. In a second alternative method of the present invention the supercritical desorb step 24 and the metal deposition step 26 are performed but the supercritical preclean step 22 is not performed. In a third alternative method of the present invention, the metal deposition step 26 of the second alternative method is replaced by an alternative deposition step. In the alternative deposition step, a film other than the metal film is deposited on the substrate.

A fourth alternative method of the present invention is schematically illustrated in FIG. 2. The fourth alternative method 30 adds a supercritical residue removal step 32 to the preferred method 20. The supercritical residue removal step 32 removes residue remaining on the substrate following a preceding etching step. In the preceding etching step, photoresist masks portions of the substrate so that only unmasked portions of the substrate are etched. The etching step also etches the photoresist, which is sometimes etched to completion. Generally, following the etching step there is some remaining photoresist on the substrate and there is also etch residue and photoresist residue on the substrate. Thus, the residue remaining on the substrate following the etching step includes the photoresist residue, the etch residue, and possibly the remaining photoresist. The supercritical residue removal step 32 comprises exposing the substrate with the residue to the supercritical carbon dioxide and a solvent until the residue is removed from the substrate. The supercritical residue removal step 32 is the subject of U.S. Patent Application No. 09/697,227 filed on Oct. 25, 2000, which is incorporated by reference in its entirety.

The preferred metal deposition cluster tool of the present invention is illustrated in FIG. 3. The preferred metal deposition cluster tool 40 comprises a loader module 42, a front transfer module 44, a front transfer module robot 46, first through fourth supercritical modules, 48-51, a back transfer module 52, a back transfer module robot 54, and first through fourth metal deposition modules, 56-59. The loader module 42 comprises first and second loadlocks, 60 and 62, and a loader robot 64. The first and second loadlocks, 60 and 62, comprise an entrance for the front transfer module.

The loader module 42, the front transfer module robot 46, the first through fourth supercritical modules, 48-51, are coupled to the front transfer module. The back transfer module 52 is coupled to the front transfer module via a valve 66. The back transfer module robot 54 and the first through fourth metal deposition modules 56-59 are coupled to the back transfer module 52.

In operation, first and second front opening unit pods (FOUP's), 68 and 70, employing a standard mechanical interface (SMIF) concept couple with the loader module 42. Preferably, the first pod 68 initially contains semiconductor substrates 72 which were etched, ashed, and cleaned in a wet clean process. The loader robot 64 transfers a semiconductor substrate 72 from the first pod 68 to the first loadlock 60. The loadlock 60 closes and is pumped to vacuum. The loadlock 60 is then opened to the front transfer module 46, which is at vacuum. The front transfer module robot 46 transfers the semiconductor substrate 72 to the first supercritical module 48 where the supercritical preclean and desorb steps, 22 and 24 (FIG. 1), take place. Meanwhile, additional semiconductor substrates are loaded from the first pod through the first loadlock 60 to the second through third supercritical modules, 49-51. Alternatively, the FOUP's are replaced by SMIF pods, or open cassettes.

Once the supercritical preclean and desorb steps, 22 and 24, are complete, the semiconductor substrate 72 is transferred from the first supercritical module 48 to the back transfer module robot 52 through the valve 66. The back transfer module 52 also operates at vacuum. The back transfer module robot 54 then transfers the semiconductor substrate 72 to the first metal deposition module 56 where the metal deposition step 26 (FIG. 1) takes place. Meanwhile, the additional semiconductor substrates are transferred from the second through third supercritical modules, 49-51, to the second through third metal deposition modules, 57-59.

Once the metal deposition step 26 is complete, the semiconductor substrate 72 is transferred from the first metal deposition module 56 to the first transfer module robot 46 by the second transfer module robot 54. The first transfer module robot 46 then transfers the semiconductor substrate 72 to the first loadlock 60, which is pressurized to atmosphere. The semiconductor substrate 72 is then transferred by the loader module robot 46 to the first pod 68. Subsequently, the additional semiconductor substrates are transferred from the second through third metal deposition modules, 57-59, to the first pod 68. Later, more semiconductor substrates are processed from the second pod 70 and then returned to the second pod 70.

It will be readily apparent to one skilled in the art that more or less supercritical processing modules can be coupled to front transfer module 44. Further, it will be readily apparent to one skilled in the art that more or less metal deposition module can be coupled to the back transfer module 52. Moreover, it will be readily apparent to one skilled in the art that a single loadlock for the front transfer module 44 will suffice for the entrance to the front transfer module 44.

In a first alternative metal deposition cluster tool, the front transfer module 44 operates at atmospheric pressure and provides an inert gas environment for the semiconductor wafer. In the first alternative metal deposition cluster tool, third and fourth loadlocks couple the front transfer module 44 to the back transfer module 52. Also in the first alternative metal deposition cluster tool, an inert gas injection arrangement is coupled to the front transfer module.

In a second alternative metal deposition cluster tool, the first and second supercritical processing modules, 48 and 49, and the first and second metal deposition modules, 56 and 57, are coupled to a single transfer module. The first alternative metal deposition tool is less preferred than the preferred metal deposition tool 40 because the preferred metal deposition tool separates the supercritical processing modules from the metal deposition modules by arranging the modules about respective transfer modules. This allows for a cleaner metal deposition process. The first alternative metal deposition tool is taught in U.S. Patent Application No. 09/704,641 filed on Nov. 1, 2000, which is incorporated by reference in its entirety.

It will be readily apparent to one skilled in the art that other various modifications may be made to the preferred embodiment without departing from the spirit and scope of the invention as defined by the appended claims.

## CLAIMS

We claim:

1. A method of depositing a metal film on a substrate comprising the steps of:
  - a. maintaining supercritical carbon dioxide and a chelating agent in contact with the substrate to remove an oxide layer from a metal surface of the substrate, thereby forming a precleaned substrate; and
  - b. depositing the metal film on the precleaned substrate without exposing the precleaned substrate to a material which oxidizes the metal surface of the precleaned substrate.
2. The method of claim 1 wherein the step of maintaining the supercritical carbon dioxide and the chelating agent in contact with the substrate further comprises maintaining an acid in contact with the substrate such that the acid dissolves the oxide layer.
3. The method of claim 2 wherein the acid is selected from the group consisting of an organic acid and an inorganic acid.
4. The method of claim 2 wherein the oxide layer comprises a copper oxide.
5. The method of claim 4 wherein the acid comprises an organic acid.
6. The method of claim 4 wherein the acid is selected from the group consisting of acetic acid, formic acid, oxalic acid, malonic acid, alpha hydroxy acid, glycolic acid, citric acid, malic acid, lactic acid, amino acid, glycine, alanine, leucine, valine, glutamine, and lysine.
7. The method of claim 2 wherein the oxide comprises an aluminum oxide.
8. The method of claim 7 wherein the acid comprises an inorganic acid.
9. The method of claim 7 wherein the acid is selected from the group consisting of hydrofluoric acid, buffered hydrofluoric acid, ammonium fluoride, and ammonium bifluoride

- 1           10.           The method of claim 1 further comprising the step of maintaining the  
2                    supercritical carbon dioxide in contact with the substrate to desorb an  
3                    adsorbate from the substrate prior to the step of depositing the metal film.
- 1           11.           The method of claim 10 wherein the step of maintaining the  
2                    supercritical carbon dioxide in contact with the substrate desorbs an adsorbate  
3                    from the substrate.
- 1           12.           The method of claim 1 further comprising the step of maintaining the  
2                    supercritical carbon dioxide and a solvent in contact with the substrate to  
3                    remove a residue selected from the group consisting of a photoresist, a  
4                    photoresist residue, and an etch residue from the substrate prior to the step of  
5                    depositing the metal film.
- 1           13.           The method of claim 1 wherein the chelating agent is selected from the  
2                    group consisting of 2,4-pentanedione,  
3                    1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,4-pentanedione, 1,1,1-trifluoropentane-2,4-dione,  
4                    2,6-dimethylheptane-3,5-dione, 2,2,7-trimethyloctane-2,4-dione,  
5                    2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione, ethylenediamine diacetic acid, and  
6                    nitrilotriacetic acid.
- 1           14.           A method of depositing a metal film on a substrate comprising the  
2                    steps of:  
3                    a.            maintaining supercritical carbon dioxide and an amine in  
4                    contact with the substrate to remove an oxide layer from a metal  
5                    surface of the substrate, thereby forming a precleaned substrate; and  
6                    b.            depositing the metal film on the precleaned substrate without  
7                    exposing the precleaned substrate to a material which oxidizes the  
8                    metal surface of the precleaned substrate.
- 1           15.           The method of claim 14 wherein the amine is selected from the group  
2                    consisting of triethanolamine, 2-methylaminoethanol, pyridine, 2,2'-bipyridine,  
3                    and pentamethyldiethylenetriamine.
- 1           16.           The method of claim 14 further comprising the step of maintaining the  
2                    supercritical carbon dioxide in contact with the substrate to desorb an  
3                    adsorbate from the substrate prior to the step of depositing the metal film.

- 1 17. The method of claim 16 wherein the step of maintaining the  
2 supercritical carbon dioxide in contact with the substrate desorbs an absorbate  
3 from the substrate.
- 1 18. The method of claim 14 further comprising the step of maintaining the  
2 supercritical carbon dioxide and a solvent in contact with the substrate to  
3 remove a residue selected from the group consisting of a photoresist, a  
4 photoresist residue, and an etch residue from the substrate prior to the step of  
5 depositing the metal film.
- 1 19. A method of depositing a film on a substrate comprising the steps of:  
2 a. maintaining supercritical carbon dioxide in contact with the  
3 substrate to remove a sorbate selected from the group consisting of an  
4 absorbate and an adsorbate from the substrate, thereby forming a  
5 desorbed substrate; and  
6 b. depositing the film on the desorbed substrate without exposing  
7 the desorbed substrate to a material which forms a nonvolatile sorbate.
- 1 20. The method of claim 19 where in the film comprises a metal film.
- 1 21. The method of claim 20 further comprising the step of maintaining the  
2 supercritical carbon dioxide and a chelating agent in contact with the substrate  
3 to remove an oxide layer from a metal surface of the substrate prior to the step  
4 of depositing the metal film on the substrate.
- 1 22. The method of claim 21 wherein the step of maintaining the  
2 supercritical carbon dioxide and the chelating agent in contact with the  
3 substrate further comprises maintaining an acid in contact with the substrate  
4 such that the acid dissolves the oxide layer.
- 1 23. The method of claim 20 further comprising the step of maintaining the  
2 supercritical carbon dioxide and an amine in contact with the substrate to  
3 remove an oxide layer from a metal surface of the substrate prior to the step of  
4 depositing the metal film on the substrate.
- 1 24. The method of claim 19 further comprising the step of maintaining the  
2 supercritical carbon dioxide and a solvent in contact with the substrate to  
3 remove a residue selected from the group consisting of a photoresist, a  
4 photoresist residue, and an etch residue from the substrate prior to the step of  
5 depositing the metal film.

- 1           25.           A method of depositing a metal film on a substrate comprising the  
2           steps of:  
3           a.           maintaining supercritical carbon dioxide in contact with the  
4           substrate to remove a sorbate selected from the group consisting of an  
5           absorbate and an adsorbate from the substrate;  
6           b.           maintaining the supercritical carbon dioxide and a chelating  
7           agent in contact with the substrate to remove an oxide layer from a  
8           metal surface of the substrate; and  
9           c.           subsequently depositing the metal film on the substrate without  
10          exposing the substrate to a first material which forms a nonvolatile  
11          sorbate prior to depositing the metal film and without exposing the  
12          substrate to a second material which forms the oxide prior to  
13          depositing the metal film.

- 1           26.           The method of claim 25 wherein the step of maintaining the  
2           supercritical carbon dioxide and the chelating agent in contact with the  
3           substrate further comprises maintaining an acid in contact with the substrate  
4           such that the acid dissolves the oxide layer.

- 1           27.           The method of claim 25 further comprising the step of maintaining the  
2           supercritical carbon dioxide and a solvent in contact with the substrate to  
3           remove a residue selected from the group consisting of a photoresist, a  
4           photoresist residue, and an etch residue from the substrate prior to the step of  
5           depositing the metal film.

- 1           28.           A method of depositing a metal film on a substrate comprising the  
2           steps of:  
3           a.           maintaining supercritical carbon dioxide in contact with the  
4           substrate to remove a sorbate selected from the group consisting of an  
5           absorbate and an adsorbate from the substrate;  
6           b.           maintaining the supercritical carbon dioxide and an amine in  
7           contact with the substrate to remove an oxide layer from a metal  
8           surface of the substrate; and  
9           c.           subsequently depositing the metal film on the substrate without  
10          exposing the substrate to a first material which forms a nonvolatile  
11          sorbate prior to depositing the metal film and without exposing the  
12          substrate to a second material which forms the oxide prior to  
13          depositing the metal film.

1           29.           The method of claim 28 further comprising the step of maintaining the  
2                    supercritical carbon dioxide and a solvent in contact with the substrate to  
3                    remove a residue selected from the group consisting of a photoresist, a  
4                    photoresist residue, and an etch residue from the substrate prior to the step of  
5                    depositing the metal film.

1           30.           A method of depositing a metal film on a substrate comprising the  
2                    steps of:  
3                    a.                maintaining supercritical carbon dioxide, a chelating agent, and  
4                    an acid in contact with the substrate such that the acid dissolves an  
5                    oxide layer from a metal surface of the substrate and further such that  
6                    the chelating agent carries away meal ions, thereby forming a  
7                    precleaned substrate; and  
8                    b.                depositing the metal film on the precleaned substrate without  
9                    exposing the precleaned substrate to a material which oxidizes the  
10                   metal surface of the precleaned substrate.

1           31.           An apparatus for depositing a metal film on a substrate comprising:  
2                    a.                a transfer module;  
3                    b.                a supercritical processing module coupled to the transfer  
4                    module;  
5                    c.                a metal deposition module; and  
6                    d.                a vacuum module coupling the metal deposition module to the  
7                    transfer module.

1           32.           The apparatus of claim 31 wherein the transfer module comprises an  
2                    entrance and a first robot.

1           33.           The apparatus of claim 32 wherein the entrance comprises a loadlock.

1           34.           The apparatus of claim 33 further comprising an inert gas injection  
2                    arrangement coupled to the transfer module such that in operation the transfer  
3                    module provides an inert gas environment.

1           35.           The apparatus of claim 33 further comprising a vacuum pump coupled  
2                    to the transfer module such that in operation the transfer module operates at  
3                    vacuum.

1           36.           The apparatus of claim 32 wherein the vacuum module comprises a  
2                    second robot.



- 1 37. The apparatus of claim 36 further comprising a valve, the valve  
2 coupling the transfer module to the vacuum module.
- 1 38. The apparatus of claim 37 further comprising a vacuum pump coupled  
2 to the vacuum module.
- 1 39. The apparatus of claim 36 further comprising a loadlock, the loadlock  
2 coupling the transfer module to the vacuum module.
- 1 40. The apparatus of claim 31 wherein the supercritical processing module  
2 comprises a pressure vessel.
- 1 41. An apparatus for depositing a metal film on a substrate comprising:  
2 a. a transfer module comprising an entrance and a first robot;  
3 b. a supercritical processing module coupled to the transfer  
4 module;  
5 c. a metal deposition module; and  
6 d. a vacuum module coupling the metal deposition module to the  
7 transfer module, the vacuum module comprising a vacuum chamber  
8 and a second robot.

1/2

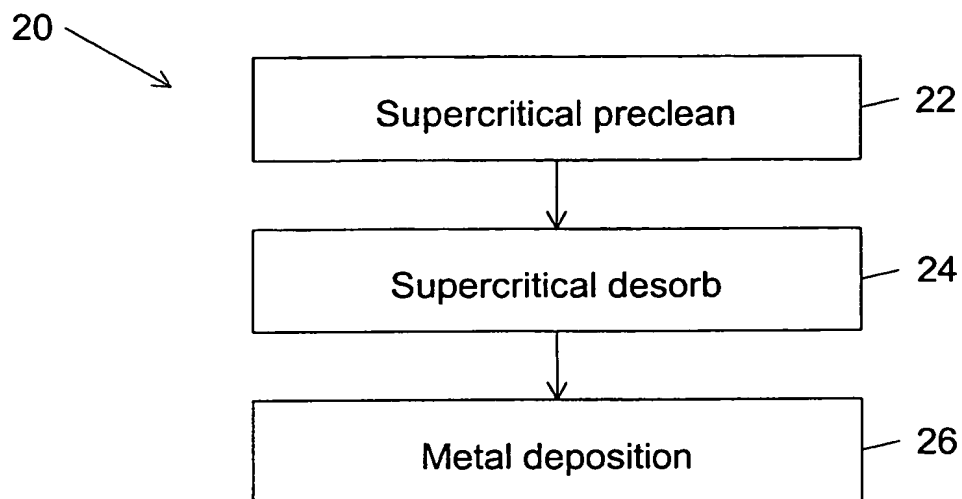


FIG. 1

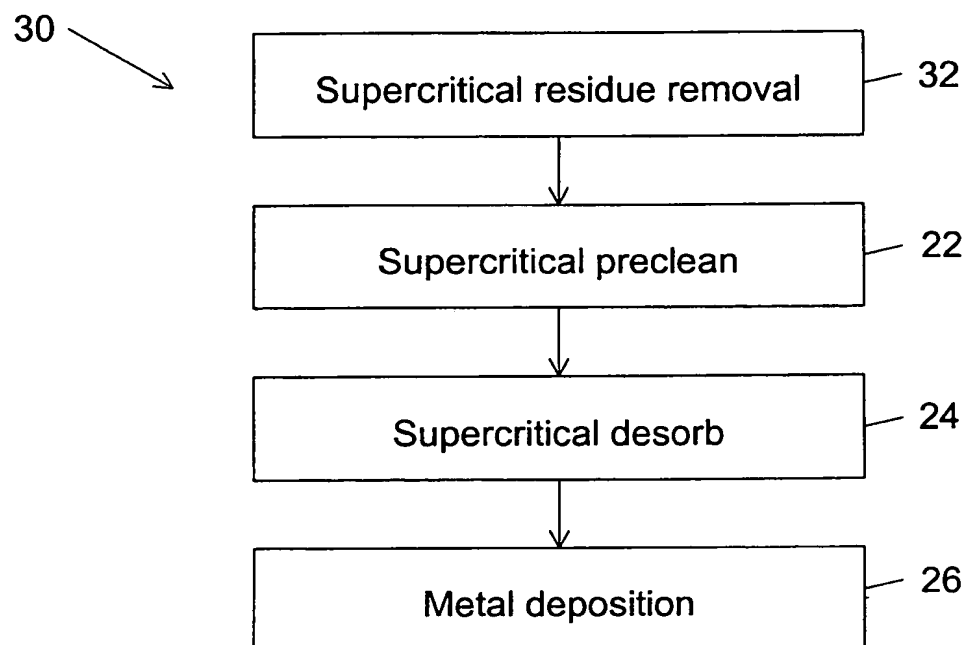


FIG. 2

2/2

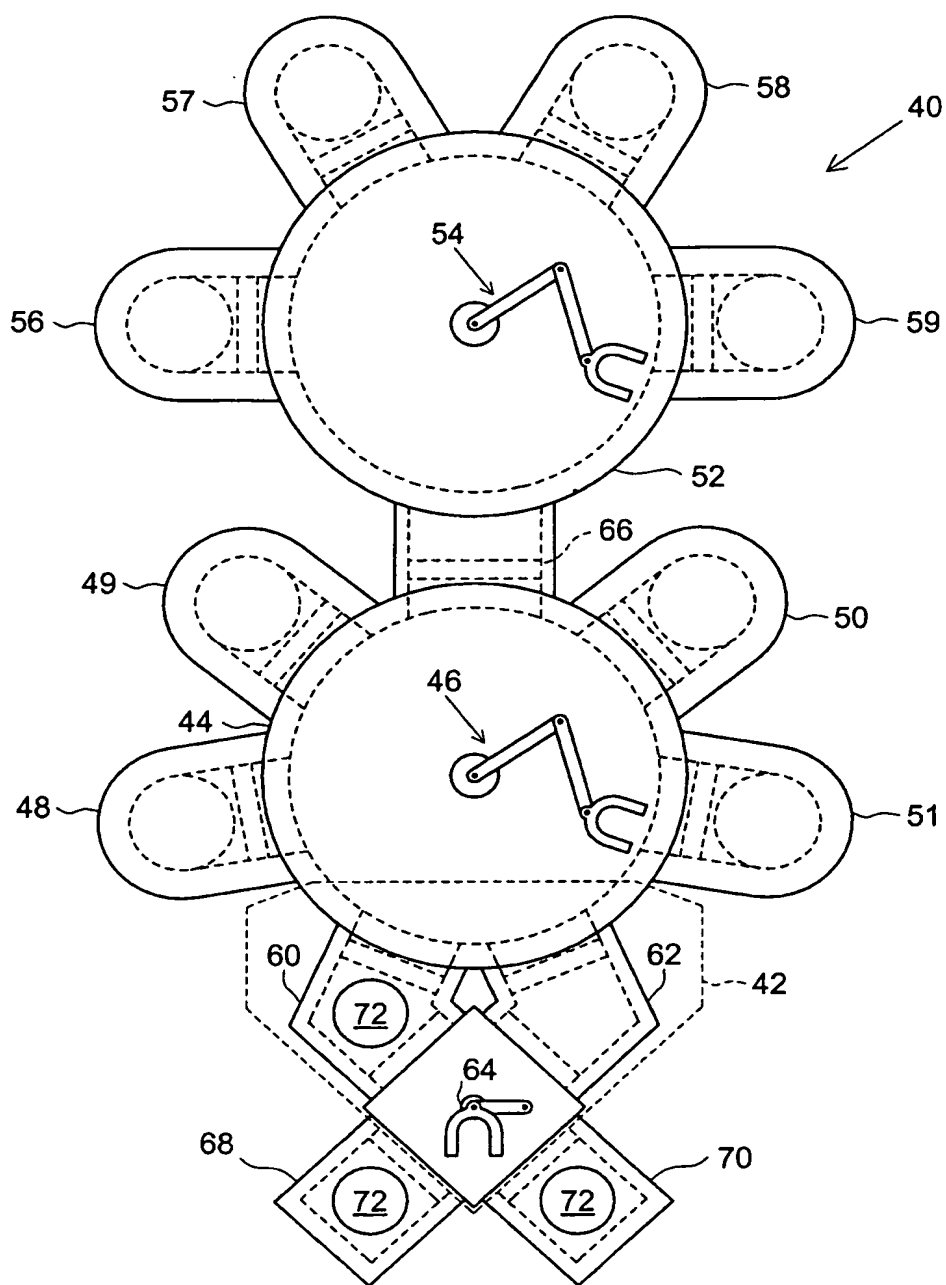


FIG. 3

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/308		H 0 1 L 21/308	G 4 M 1 0 4
21/02		21/02	Z 5 F 0 4 3
21/027		21/28	A 5 F 0 4 6
21/28		21/304	6 4 1
21/304	6 4 1	21/30	5 7 2 B
		審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)	

(21) 出願番号 特願2001-579358 (P2001-579358)  
 (86) (22) 出願日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)  
 (85) 翻訳文提出日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 0 1 / 1 3 2 7 8  
 (87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 8 2 3 6 8  
 (87) 国際公開日 平成13年11月1日 (2001. 11. 1)  
 (31) 優先権主張番号 6 0 / 1 9 9 , 5 8 0  
 (32) 優先日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 東京エレクトロン株式会社  
 東京都港区赤坂五丁目3番6号  
 (72) 発明者 ビバーガー, マキシミリアン エー.  
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 94303,  
 パロ アルト, ロマ ベルデ アベニュー  
 737-6  
 (72) 発明者 シリング, ボール イー.  
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 95746,  
 グラナイト ベイ, シーノ アベニュー  
 8407  
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

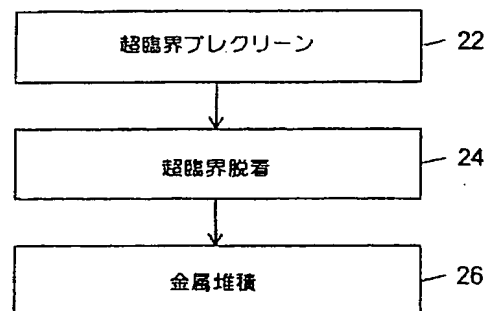
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属膜堆積方法および超臨界乾燥/クリーニングモジュールを含む金属堆積クラスタツール

## (57) 【要約】

金属膜を基材上に堆積させる方法は、超臨界プレクリーンステップ、超臨界脱着ステップ、および金属堆積ステップを含む。好ましくは、プレクリーンステップは、基材の金属表面から酸化物層を除去するために超臨界二酸化炭素およびキレート化剤を基材と接触して維持することを含む。より好ましくは、プレクリーンステップは、基材と接触して超臨界二酸化炭素、キレート化剤および酸を維持することを含む。あるいは、プレクリーンステップは、酸化物層と接触させて、超臨界二酸化炭素およびアミンを維持することを含む。脱着ステップは、吸着材料を除去するために超臨界二酸化炭素を基材と接触して維持することを含む。金属堆積ステップは、次いで、プレクリーンされた基材の金属表面を酸化する材料に基材を晒すことなく、且つ基材に吸着される不揮発性の材料に基材を晒すことなく、金属膜を基材上に堆積させる。金属膜を基材上に堆積させるための装置は、移送モジュール、超臨界プロセッシング・モジュール、真空モジュール、および金属堆積モジュールを含む。超臨界プロセッシング・モジュールは、移送モジュールに連結され

20



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下のステップを含む、基材上に金属膜を堆積させる方法：

a) 超臨界二酸化炭素およびキレート化剤を基材と接触して維持 (maintainin g) して、基材の金属表面から酸化物層を除去し、それによりプレクリーンされ た基材を形成すること；および

b) プレクリーンされた基材の金属表面を酸化する材料に、プレクリーンされ た基材を晒すことなく、プレクリーンされた基材上に金属膜を堆積させること。

【請求項2】 前記超臨界二酸化炭素およびキレート化剤を基材と接触して 維持するステップが、酸が酸化物層を溶解するように、酸を基材と接触して維持 することを更に含む請求項1の方法。

【請求項3】 前記酸が、有機酸および無機酸からなる群から選ばれる請求 項2の方法。

【請求項4】 前記酸化物層が酸化銅を含む請求項2の方法。

【請求項5】 前記酸が、有機酸を含む請求項4の方法。

【請求項6】 前記酸が、酢酸、ギ酸、シュウ酸、マロン酸、アルファ・ヒ ドロキシ酸、グリコール酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、アミノ酸、グリシン、 アラニン、ロイシン、バリン、グルタミンおよびリジンからなる群から選ばれる 請求項4の方法。

【請求項7】 前記酸化物が、酸化アルミニウムを含む請求項2の方法。

【請求項8】 前記酸が無機酸を含む請求項7の方法。

【請求項9】 前記酸が、フッ化水素酸、緩衝されたフッ化水素酸、フッ化 アンモニウムおよびアンモニウムビフルオリド (bifluoride) からなる群から選 ばれる請求項7の方法。

【請求項10】 金属膜を堆積させるステップに先行して (prior to)、基 材から吸着質 (adsorbate) を脱着するために、超臨界二酸化炭素を基材と接触 して維持するステップを更に含む請求項1の方法。

【請求項11】 超臨界二酸化炭素を基材と接触して維持するステップが、 基材から吸着質 (adsorbate) を脱着する請求項10の方法。

【請求項12】 金属膜を堆積させるステップに先行して、超臨界二酸化炭

素および溶媒を基材と接触して維持して、フォトレジスト、フォトレジスト残渣およびエッチング残渣からなる群から選ばれる残渣を基材から除去するステップを更に含む請求項1の方法。

【請求項13】 前記キレート化剤が、2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1, 6, 6, 6-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロペンタン-2, 4-ジオン、2, 6-ジメチルヘプタン-3, 5-ジオン、2, 2, 7-トリメチルオクタン-2, 4-ジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオン、エチレンジアミン-ジ酢酸およびニトリロトリ酢酸からなる群から選ばれる請求項1の方法。

【請求項14】 以下のステップを含む、基材上に金属膜を堆積させる方法：

a) 超臨界二酸化炭素およびアミンを基材と接触して維持して、基材の金属表面から酸化物層を除去し、それによりプレクリーンされた基材を形成すること；および

b) プレクリーンされた基材の金属表面を酸化する材料に、プレクリーンされた基材を晒すことなく、プレクリーンされた基材上に金属膜を堆積させること。

【請求項15】 前記アミンが、トリエタノールアミン、2-メチルアミノエタノール、ピリジン、2, 2'-ビピリジンおよびペンタメチルジエチレントリアミンからなる群から選ばれる請求項14の方法。

【請求項16】 金属膜を堆積させるステップに先行して、基材から吸着質を脱着するために、超臨界二酸化炭素を基材と接触して維持するステップを更に含む請求項14の方法。

【請求項17】 超臨界二酸化炭素を基材と接触して維持するステップが、基材から吸収質を脱着する請求項16の方法。

【請求項18】 金属膜を堆積させるステップに先行して、超臨界二酸化炭素および溶媒を基材と接触して維持して、フォトレジスト、フォトレジスト残渣およびエッチング残渣からなる群から選ばれる残渣を基材から除去するステップを更に含む請求項14の方法。

【請求項19】 以下のステップを含む、基材上に膜を堆積させる方法：

a) 超臨界二酸化炭素を基材と接触して維持し、吸収質および吸着質からなる群から選ばれる被吸収体 (sorbate) を基材から除去し、これにより脱着された基材を形成すること；および

b) 不揮発性被吸収体を形成する材料へ脱着された基材を晒すことなく、脱着された基材上に膜を堆積させること。

【請求項 20】 前記膜が金属膜を含む請求項 19 の方法。

【請求項 21】 金属膜を基材上に堆積させるステップに先行して、基材と接触させつつ、超臨界二酸化炭素およびキレート化剤を維持して、基材の金属表面から酸化物層を除去するステップを更に含む請求項 20 の方法。

【請求項 22】 前記超臨界二酸化炭素およびキレート化剤を基材と接触して維持するステップが、酸が酸化物層を溶解するように、酸を基材と接触して維持することを更に含む請求項 21 の方法。

【請求項 23】 金属膜を基材上に堆積させるステップに先行して、超臨界二酸化炭素およびアミンを基材と接触して維持して、基材の金属表面から酸化物層を除去するステップを更に含む請求項 20 の方法。

【請求項 24】 超臨界二酸化炭素および溶媒を基材と接触して維持して、金属膜を堆積させるステップに先行して、フォトリソ、フォトリソ残渣およびエッチング残渣からなる群から選ばれる残渣を基材から除去するステップを更に含む請求項 19 の方法。

【請求項 25】 以下のステップを含む、基材上に金属膜を堆積させる方法

a) 吸収質と吸着質からなる群から選ばれる被吸収体を基材から除去するために、超臨界二酸化炭素を基材と接触して維持すること；

b) 超臨界二酸化炭素およびキレート化剤を基材と接触して維持して、基材の金属表面から酸化物層を除去すること；および

c) その後、金属膜を堆積させる前に、不揮発性被吸収体を形成する第 1 の材料に基材を晒すことなく、および金属膜を堆積させる前に、酸化物を形成する第 2 の材料に晒すことなく、基材上に金属膜を形成すること。

【請求項 26】 超臨界二酸化炭素およびキレート化剤を基材と接触して維持するステップが、酸が酸化物層を溶解するように、酸を基材と接触して維持す

ることを更に含む請求項25の方法。

【請求項27】 超臨界二酸化炭素および溶媒を基材と接触して維持して、金属膜を堆積させるステップに先行して、フォトリソ、フォトリソ残渣およびエッチング残渣からなる群から選ばれる残渣を基材から除去するステップを更に含む請求項25の方法。

【請求項28】 以下のステップを含む、基材上に金属膜を堆積させる方法

- a) 超臨界二酸化炭素を基材と接触して維持し、吸収質および吸着質からなる群から選ばれる被吸収体を基材から除去すること；
- b) 超臨界二酸化炭素およびアミンを基材と接触して維持して、基材の金属表面から酸化物層を除去すること；および
- c) その後、金属膜を堆積させる前に、不揮発性被吸収体を形成する第1の材料に基材を晒すことなく、および金属膜を堆積させる前に、酸化物を形成する第2の材料に晒すことなく、基材上に金属膜を形成すること。

【請求項29】 金属膜を堆積させるステップに先行して、超臨界二酸化炭素および溶媒を基材と接触して維持して、フォトリソ、フォトリソ残渣およびエッチング残渣からなる群から選ばれる残渣を基材から除去するステップを更に含む請求項28の方法。

【請求項30】 以下のステップを含む、基材上に金属膜を堆積させる方法

- a) 酸が基材の金属表面から酸化物層を溶解するように、および更にキレート化剤が金属イオンを取り去るように、超臨界二酸化炭素、キレート化剤および酸を基材と接触して維持して、それによりプレクリーンされた基材を形成すること；および
- b) プレクリーンされた基材の金属表面を酸化する材料に、プレクリーンされた基材を晒すことなく、プレクリーンされた基材上に金属膜を堆積させること。

【請求項31】 以下を含む、基材上に金属膜を堆積させるための装置：

- a) 移送モジュール；
- b) 移送モジュールに連結された超臨界プロセッシング・モジュール；



c) 金属堆積モジュール；および

d) 金属堆積モジュールを移送モジュールに連結する真空連結モジュール。

【請求項32】 前記移送モジュールが、入口および第1のロボットを含む請求項31の装置。

【請求項33】 前記入口がロードロックを含む請求項32の装置。

【請求項34】 操作中に移送モジュールが不活性ガス環境を与えるように、移送モジュールに連結された不活性ガス注入装置を更に含む請求項33の装置。

【請求項35】 操作中に移送モジュールが真空中で動作するように、移送モジュールに連結された真空ポンプを更に含む請求項33の装置。

【請求項36】 真空モジュールが第2のロボットを含む請求項32の装置。

【請求項37】 バルブを更に含み、該バルブが、移送モジュールを真空モジュールに連結させる請求項36の装置。

【請求項38】 真空モジュールに連結された真空ポンプを更に含む請求項37の装置。

【請求項39】 ロードロックを更に含み、該ロードロックが、移送モジュールを真空モジュールに連結させる請求項36の装置。

【請求項40】 超臨界プロセッシングモジュールが圧力容器を含む請求項31の装置。

【請求項41】 以下を含む、金属膜を基材上に堆積させための装置：

a) 入口および第1のロボットを含む移送モジュール；

b) 移送モジュールに連結された超臨界プロセッシング・モジュール；

c) 金属堆積モジュール；および

d) 金属堆積モジュールを移送モジュールに連結させる真空モジュールであつて、且つ該真空モジュールが、真空チャンバおよび第2のロボットを含む真空モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

関連出願

本出願は、2000年4月25日に出願され、参照することによりここに取り込まれる米国仮特許出願第60/199,580号からの優先権を主張する。

発明の分野

本発明は、膜の堆積の分野に関する。より詳しくは、本発明は、先のプロセッシング・ステップが基材を脱着 (desorbing) またはプレクリーニングすることを含み、基材上への膜堆積の分野に関する。

発明の背景

半導体プロセッシングにおける金属膜の堆積は、金属膜の堆積の前に、しばしば脱着およびプレクリーンステップを必要とする。脱着およびプレクリーンステップは、基材に対する金属膜の良好な接着 (adhesion) を確実なものし、更に基材金属と金属膜の間でより良好な接触抵抗を与える。

【0002】

先行技術においては、脱着ステップ、プレクリーンステップおよび金属膜の堆積が、クラスタツール内で行われ、脱着またはプレクリーンステップと、金属膜の堆積との間において、基材が大気に晒されない。

【0003】

先行技術の脱着ステップは、基材から脱ガスするために真空 (vacuum) 下で基材を加熱する。真空下で基材を加熱することによって、基材の表面に吸着された (adsorbed)、または基材内に吸収された (absorbed) 材料は、基材から除去される。典型的なプロセス条件は、 $10^{-3}$  Torr 真空以上の真空と、200および400℃の範囲内と温度を含む。通常、高い温度は、プロセス時間を最小化するために使用され、より高い温度のためのそれは、一般に30および60sの範囲内である。

【0004】

先行技術のプレクリーンステップは、しばしばスパッターエッチ・プレクリーンと呼ばれる、イオン衝撃に基材を晒す。スパッターエッチ・プレクリーンにお

いては、アルゴンイオン、水素イオン、ヘリウムイオン、またはそれらのいくつかの組み合わせと、電子とがプラズマを形成し、それは基材の表面を衝撃して、材料の薄層をスパッタ脱離させる。典型的には、半導体プロセッシングにおいて、エッチング・ステップは、金属膜の堆積に先行する。エッチング・ステップは、基材において下層 (underlying) 金属層へのトレンチおよびビア孔 (via holes) を形成する。エッチング・ステップの後、基材の大気への暴露のために、ビア孔において、下層金属層の晒された表面上で酸化物が形成される。スパッターエッチ・プレクリーンは、アッシングと湿式クリーニングの後で残る任意の残渣および酸化物をエッチ脱離させようとする。スパッターエッチ・プレクリーンは、典型的には  $10^{-3}$  Torr 真空以上の真空を必要とする。

#### 【0005】

先行技術の特定の金属堆積プロセスは、半導体基材の上へバリア金属層と銅シード層を堆積させ、ビア孔において下層銅層とコンタクトを形成する。エッチング・ステップにおいて、ビア孔は、二酸化ケイ素と窒化ケイ素層を介して、下層銅層にまで形成される。先行技術の他のエッチング・ステップにおいて、ポリマーベースの材料およびフッ素のまたは炭素含有酸化物等の低k誘電体材料中において、ビア孔が形成される。エッチング・ステップの後、および金属膜の堆積の前に、プラズマアッシングステップと湿式クリーニング・ステップは、実質的にフォトレジスト、フォトレジスト残渣とエッチング残渣を除去して、ビア孔において、下層銅層の上に薄い酸化銅層を残し、基材の表面に吸着された材料を残す。先行技術の脱着ステップは、基材の表面に吸着された材料を除去する。スパッターエッチ・プレクリーンは、ビア孔内において、酸化銅層を除去し、ビア孔を囲む基材の晒された層を除去する。バリア金属が次いで堆積され、銅シード層が続く。その後、電気めっきステップは、追加の銅層を銅シード層上に堆積させる。

#### 【0006】

先行技術のクラスツールは、ハンドオフステーション、フロント移送 (transfer) モジュール、バック移送モジュール、脱ガスモジュール、スパッターエッチ・モジュールおよび金属堆積モジュールを含む。フロント移送モジュールは、

第1のロボットを含む。バック移送モジュールは、第2のロボットを含む。ハンドオフステーションは、第1のバルブまたはロードロックによってフロント移送モジュールに連結(coupled)される。脱ガスモジュールおよびスパッターエッチ・モジュールは、フロント移送モジュールに連結される。バック移送モジュールは、第2のバルブまたはロードロックによって、フロント移送モジュールに連結される。金属堆積モジュールは、バック移送モジュールに連結される。しばしば、クラスタツールは、2個の脱ガスモジュール、2個のスパッターエッチ・モジュール、および2個以上の金属堆積モジュールを含む。操作において、フロントおよびバック移送モジュールは、真空中で動作する。先行技術の脱着、プレクリーンおよび金属堆積を行うための第2のクラスタツールは、単一の移送モジュール、脱ガスモジュール、スパッターエッチ・モジュール、および金属堆積モジュールを含み、そこで脱ガスモジュール、スパッターエッチ・モジュールおよび金属堆積モジュールは、単一の移送モジュールに連結される。

【0007】

クラスタツールの操作は、第1のロボットが基材をハンドオフステーションから脱ガスモジュールへ移して、そこで脱着ステップが行われることで開始される。第1のロボットは、次いで基材をスパッターエッチモジュールに移し、そこでスパッターエッチ・プレクリーンが行われる。第1のロボットは次いで基材を第2のロボットへ移し、そこで金属堆積モジュール内に基材が配置される。金属膜の堆積の後、第2のロボットは次いで第1のロボットに基材を戻し、それは、ハンドオフステーションに基材を戻す。

【0008】

先行技術の脱着ステップが高温で動作するため、基材の温度起因性ダメージが生ずる可能性がある。将来的な集積回路が、それらの低比誘電率性のためにポリマー材料を絶縁体として使用する可能性があるため、この懸念は、特にポリマー材料に当てはまる。

【0009】

プレクリーンステップにおいて、プラズマが基材表面のプラズマダメージを生ずる可能性がある。また、トレンチのエッジにおいて、およびビア孔を形成す

るファセットのエッジにおいて、スパッターエッチ・プレクリーンがコーナークリッピング (clipping) を生ずることは周知である。コーナークリッピングは、隣接したラインの分離を減少させて、隣接したライン間の容認できない電氣的な干渉をもたらすため、コーナークリッピングは、特により小さいディメンションの集積回路に対して有害である。スパッターエッチ・プレクリーンは、集積回路の物理的ダメージを引き起こすのみならず、電氣的ダメージを引き起こす可能性がある。

【0010】

更に、トレンチおよびビア孔における下層金属層のスパッタリングは、トレンチおよびビア孔の側壁上でスパッタされた材料の堆積のみならずバレルリング (barreling) を引き起こす可能性がある。例えば、ビア孔中の酸化銅層のスパッターエッチ・プレクリーンは、ビア孔の側壁上に銅および酸化銅を堆積させる。更に、スパッターエッチ・プレクリーンは、スパッターエッチ・プレクリーンにおける物理的な衝撃によって引き起こされる予測されるダメージのために、ポリマーベースの材料をプレクリーニングすることに適していない。また、たとえスパッターエッチ・プレクリーンが使用可能としても、水素がポリマーベースの材料を水和 (hydrate) させるため、ポリマー材料が晒されるとき、水素イオンを使うことはできない。加えて、トレンチの、およびビア孔のアスペクト比 (幅によって割られた深さ) が増大するにつれて、スパッターエッチ・プレクリーンの効果が、より低下する。

【0011】

脱ガスモジュールおよびスパッターエッチ・モジュールの両方は、高真空ポンプおよびこれに伴う真空管工事 (plumbing) を必要とし、それはクラスタツールの購入およびメンテナンスコストを増大させる。それが比較的に複雑であり、微粒子コンタミネーションの源にならないことを確実にするために、頻繁なメンテナンスを必要とするために、スパッターエッチ・モジュールは、更にクラスタツールの購入およびメンテナンスコストを増大させる。

【0012】

必要なことは、過剰の温度を必要としない金属堆積に適合する (compatible)

脱着方法である。

【0013】

必要なことは、プラズマを用いない金属堆積に適合するプレクリーン方法である。

【0014】

必要なことは、ポリマー材料、フッ素または炭素を含有する酸化物等の低k材料に適合する脱着方法である。

【0015】

必要なことは、ポリマー材料、フッ素または炭素を含有する酸化物等の低k材料に適合するプレクリーン方法である。

【0016】

必要なことは、より高価でない金属堆積に適合する脱着方法である。

【0017】

必要なことは、より高価でない金属堆積に適合するプレクリーン方法である。

#### 発明の概要

金属膜を基材上に堆積させる方法は、超臨界なプレクリーンステップ、超臨界脱着ステップ、および金属堆積ステップを含む。好ましくは、プレクリーンステップは、基材の金属表面から酸化物層を除去するために、基材と接触した超臨界二酸化炭素およびキレート化剤を維持することを含む。より好ましくは、プレクリーンステップは、キレート化剤が遊離した (loose) 金属イオンに付着し、遊離金属イオンを取り去る一方で (while)、酸が酸化物層を溶解するところの基材と接触した超臨界二酸化炭素、キレート化剤、および酸を維持することを含む。あるいは、プレクリーンステップは、アミンが酸化物層を溶解して、金属イオンを取り去るところの酸化物層と接触して、超臨界二酸化炭素およびアミンを維持することを含む。脱着ステップは、基材から吸着された材料を除去するために、超臨界二酸化炭素を基材と接触して維持することを含む。金属堆積ステップは、プレクリーンされた基材の金属表面を酸化する酸化している材料に基材を晒すことなく、および基材に吸着する不揮発性吸着材料に基材を晒すことなく、次いで金属膜を基材上に堆積させる。

## 【0018】

基材上に金属膜を堆積させるための装置は、移送モジュール、超臨界プロセッシング・モジュール、真空モジュールおよび金属堆積モジュールを含む。超臨界プロセッシング・モジュールは、移送モジュールに連結される。真空モジュールは、金属堆積モジュールを移送モジュールに連結させる。操作において、金属膜を堆積させるための装置は、超臨界プレクリーン、超臨界脱着ステップおよび金属堆積ステップを行う。

好ましい態様の詳細な記述

本発明の好ましい方法は、図1において模式的に説明される。好ましい方法20は、金属膜を基材上に堆積させる。好ましくは、基材は、誘電体材料を介して下層金属層に至るビア孔を有する半導体基材である。金属膜が半導体基材上に堆積される際に、金属膜は、ビア孔において下層金属層と接触する。より好ましくは、半導体基材は、デュアルダマシン (damascene) 構造でビア孔およびトレンチを含む。デュアルダマシン構造では、ビア孔において、金属層は下層金属とも接触する。あるいは、金属膜は、金属膜が代替的な基材の上で晒された金属表面に接触する代替的な基材上に堆積される。

## 【0019】

好ましい方法20は、超臨界プレクリーンステップ22、超臨界脱着ステップ24と金属堆積ステップ26を含む。超臨界プレクリーンステップ22において、基材は超臨界チャンバ内に維持され、好ましくは超臨界二酸化炭素およびキレート化剤に晒される。超臨界二酸化炭素と組み合わせられたキレート化剤は、下層金属層上で酸化物と反応して下層金属のキレートを形成する。超臨界二酸化炭素は、キレートを取り去る。超臨界脱着ステップ24において、基材は超臨界チャンバ内に維持され、超臨界二酸化炭素に晒され、それは基材から、吸着された材料または吸収された材料を脱着させる。

## 【0020】

より好ましくは、超臨界プレクリーンステップ22は、超臨界二酸化炭素およびキレート化剤のみならず、酸を基材と接触して維持することを含む。キレート化剤が遊離金属イオンに付着して、遊離した金属イオンを取り去る一方で、酸は

酸化物を溶解するように作用する。

【0021】

好ましくは、キレート化剤は、2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1, 6, 6, 6-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロペンタン-2, 4ジオン、2, 6-ジメチルヘプタン-3, 5-ジオン、2, 2, 7-トリメチルオクタン-2, 4-ジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオン、エチレンジアミン-ジ酢酸(EDTA)、およびニトリロトリ酢酸(NTA)を含む群から選ばれる。

【0022】

好ましくは、酸はプレクリーンされるべき特定の酸化物に依存して、有機酸または無機酸を含む群から選ばれる。好ましくは、酸化銅のプレクリーンのために有機酸が使用される。より好ましくは、酸化銅のプレクリーンのために、有機酸は、酢酸、ギ酸、シュウ酸およびマロン酸；グリコール酸、クエン酸、リンゴ酸または乳酸等のアルファ・ヒドロキシ酸；またはグリシン、アラニン、ロイシン、バリン、グルタミンまたはリジン等のアミノ酸を含む群から選ばれる。

【0023】

好ましくは、酸化アルミニウムのプレクリーンのために無機酸が使用される。より好ましくは、酸化アルミニウムのプレクリーンのために、無機酸は、フッ化水素酸、およびフッ化アンモニウムとアンモニウム・ピフルオリド等の緩衝されたフッ化水素酸処方を含む群から選ばれる。

【0024】

あるいは、プレクリーンステップ22において、キレート化剤および酸は、アミンと置き換えられる。アミンは、酸化物を溶解して、金属イオンを取り去るよう作用する。好ましくは、アミンは、トリエタノールアミン、2-メチルアミノエタノール、ピリジン、2, 2'-ビピリジンおよびペンタメチルジエチレントリアミンを含む群から選ばれる。

【0025】

超臨界プレクリーンステップ22において、超臨界チャンバは好ましくは臨界圧を超える高い圧力に加圧され、および超臨界二酸化炭素およびキレート化剤が



基材の上に流される。より好ましくは、超臨界二酸化炭素、キレート化剤および酸は、基材の上に流される。あるいは、超臨界二酸化炭素およびアミンは、基材の上に流される。

【0026】

超臨界チャンバ内で超臨界条件を達成するために、チャンバ内の温度は臨界温度（それは30.5℃である）に、またはより高温に維持されなければならない。この後、圧力は少なくとも1.5の時間、高い圧力と低い圧力の間でサイクルされる。好ましくは、低い圧力は、臨界圧（critical pressure）より高い。

【0027】

超臨界脱着ステップ24は、好ましくは超臨界プレクリーンステップ22の部分である。基材に吸着された、または基材内に吸収された液体およびガスは、超臨界プレクリーンステップ22の間で脱着するであろう。チャンバ内の温度を上げることは、超臨界脱着ステップ24を改善するために先行される。あるいは、超臨界脱着ステップ24は、分離したステップとして、超臨界プレクリーンステップ22の前か後のいずれかに行われる。

【0028】

好ましくは、超臨界プレクリーンおよび脱着ステップ、22と24の間で、チャンバ内の温度は、31および100℃の範囲内にある。あるいは、チャンバ内の温度は、基材の温度限界より低く維持される。

【0029】

金属堆積ステップ26は、金属膜を基材上に堆積させることを含む。好ましくは、基材は、下層金属層へのビア孔を含む。金属堆積ステップ26は、好ましくはビア孔内に金属膜を堆積させ、金属膜を下層金属層に接触させる。好ましくは、金属堆積ステップ26は、化学気相堆積（CVD）プロセスである。あるいは、金属堆積ステップ26は、物理気相堆積（PVD）プロセスである。

【0030】

超臨界プレクリーン、超臨界脱着、および金属堆積ステップ、22、24および26の間で、基材上に不揮発性吸着質（absorbate）を形成するであろう大気または他のガスに晒されないことが重要であり、それは基材内で不揮発性の吸着

質を形成せず、またはそれは基材内で反応する。超臨界プレクリーンステップ22の終端、または超臨界脱着ステップ24の終端における真空への短い暴露は、基材から揮発性の吸着質を迅速に脱着させるため、基材上で揮発性の吸着質を形成することは有害でない。同様に、真空への短い暴露が基材から揮発性の吸着質を迅速に脱着させるため、揮発性の吸着質を形成することは有害でない。好ましくは、超臨界プレクリーン、超臨界脱着および金属堆積ステップ22、24および26の間で、基材が真空に維持される。あるいは、超臨界プレクリーン、超臨界脱着および金属堆積ステップ22、24および26の間で、基材は不活性ガス環境中に維持され、そこで不活性ガス環境は不揮発性吸着質 (adsorbate) も不揮発性吸収質 (absorbate) も形成しない。

【0031】

スパッターエッチ・プレクリーンステップよりむしろ超臨界プレクリーンステップ22を用いることによって、基材のプラズマダメージは避けられる。更に、スパッターエッチ・プレクリーンステップよりむしろ超臨界プレクリーンステップ22を用いることによって、トレンチの、およびビア孔のエッジにおけるコーナークリッピングおよびファセット形成が避けられ、トレンチの、およびビア孔のパレリングが避けられ、およびトレンチの、およびビア孔の側壁上へのスパッタされた材料の堆積が避けられる。加えて、スパッターエッチ・プレクリーンステップよりむしろ超臨界プレクリーンステップ22を用いることによって、基材上に形成される電気回路の電氣的ダメージが避けられる。更に、超臨界プレクリーンステップ22は、ポリマー・ベースの誘電体材料に対して与えるダメージが、スパッターエッチ・プレクリーンステップより少ない。

【0032】

基材を脱ガスするために真空下で基材を加熱するよりむしろ超臨界脱着ステップ24を用いることにより、基材プロセッシングにおいて過剰温度の使用が避けられ、これは、特にポリマー・ベースの誘電体材料にとって重要である。

【0033】

特定のプロセス条件 (requirements) に従い、超臨界プレクリーンステップ22または超臨界脱着ステップ24のいずれかを不要とすることができる。本発明

の第1の代替方法においては、超臨界なプレクリーンステップ22および金属堆積ステップ26が行われるが、超臨界脱着ステップ24は行われず。本発明の第2の代替方法においては、超臨界脱着ステップ24および金属堆積ステップ26が行われるが、超臨界プレクリーンステップ22は、行われず。本発明の第3の代替方法においては、第2の代替方法の金属堆積ステップ26は、代替的な堆積ステップと置き換えられる。他の堆積ステップにおいては、金属膜以外の膜が、基材上に堆積される。

【0034】

本発明の第4の代替方法は、図2に模式的に説明される。第4の代替方法30は、好ましい方法20に、超臨界残渣除去ステップ32を加える。超臨界残渣除去ステップ32は、先行するエッチング・ステップに続いて基材上で残っている残渣を除去する。前のエッチング・ステップにおいて、基材のマスクされていない部分だけがエッチングされるように、フォトリソは基材の部分のみをマスクする。エッチング・ステップはフォトリソもエッチングし、それは時々完全にエッチングされる。通常、エッチング・ステップに続いて、基材上にいくらかの残るフォトリソがあり、また、基材上にエッチング残渣およびフォトリソ残渣もある。したがって、エッチング・ステップの後に基材上で残っている残渣は、フォトリソ残渣、エッチング残渣とおそらく残っているフォトリソを含む。残渣が基材から除去されるまで、超臨界残渣除去ステップ32は超臨界二酸化炭素および溶媒に、残渣とともに基材を曝すことを含む。超臨界残渣除去ステップ32は、参照することによりその全体をここに取り込む、2000年10月25日提出の米国特許出願第09/697,227号の主題である。

【0035】

本発明の好ましい金属堆積クラスタツールは、図3で説明される。好ましい金属堆積クラスタツール40は、第1のローダー・モジュール42、フロント移送モジュール44、フロント移送モジュール・ロボット46、第1～第4の超臨界モジュール48～51、バック移送モジュール52、バック移送モジュール・ロボット54、および第1～第4の金属堆積モジュール56～59を含む。ローダー・モジュール42は、第1および第2のロードロック、60および62、とロ

ーダー・ロボット64を含む。第1および第2のロードロック60および62は、フロント移送モジュールのための入口を含む。

【0036】

ローダー・モジュール42、フロント移送モジュール・ロボット46、第1～第4の超臨界モジュール、48～51は、フロント移送モジュールに連結される。バック移送モジュール52は、バルブ66を介してフロント移送モジュールに連結される。バック移送モジュール・ロボット54、および第1～第4の金属堆積モジュール56～59は、バック移送モジュール52に連結される。

【0037】

操作において、標準的機械的インターフェイス(SMIF)コンセプトを用いる第1および第2のフロント開口ユニット・ボッド(FOUP's)68および70は、ローダーモジュール42と連結される。好ましくは、第1のボッド68は、当初は半導体基材72を含み、それはエッチングされ、アッシングされ、湿式クリーンプロセスでクリーニングされる。ローダー・ロボット64は、半導体基材72を、第1のボッド68から第1のロードロック60へ移す。ロードロック60は閉まり、ポンプで真空に引かれる。ロードロック60は次いで、真空にあるフロント移送モジュール46に開けられる。フロント移送モジュール・ロボット46は、半導体基材72を、超臨界プレクリーンおよび脱着ステップ22および24(図1)が行われる第1の超臨界モジュール48へ移す。一方、追加の半導体基材は、第1のロードロック60を介して、第1のボッドから、第2～第3の超臨界モジュール49～51へ装填される。あるいは、FOUP'sは、SMIFボッドまたはオープン・カセットと置き換えられる。

【0038】

一旦超臨界プレクリーンおよび脱着ステップ22および24が完結されたならば、半導体基材72がバルブ66を介して、第1の超臨界モジュール48からバック移送モジュール・ロボット52に移される。バック移送モジュール52も、真空中で動作する。バック移送モジュール・ロボット54は、次いで半導体基材72を、金属堆積ステップ26(図1)が行われる第1の金属堆積モジュール56へ移す。一方、追加の半導体基材は、第2～第3の超臨界モジュール49～51

から第2～第3の金属堆積モジュール57～59へ移される。

【0039】

一旦金属堆積ステップ26が完結したならば、半導体基材72は第2の移送モジュール・ロボット54によって、第1の金属堆積モジュール56から、第1の移送モジュール・ロボット46まで移される。第1の移送モジュール・ロボット46は、次いで半導体基材72を第1のロードロック60へ移し、それは大気に加圧される。半導体基材72は、次いで、ローダー・モジュール・ロボット46によって第1のポッド68に移される。その後、追加の半導体基材は、第2～第3の金属堆積モジュール57～59から、第1のポッド68へ移される。その後、より多くの半導体基材が第2のポッド70から処理され、次いで第2のポッド70に戻される。

【0040】

より多くの、またはより少ない超臨界プロセッシング・モジュールを、フロント移送モジュール44に連結できることは、当業者に容易に明らかであろう。更に、より多くの、またはより少ない金属堆積モジュールを、バック移送モジュール52に連結できることは、当業者に容易に明らかであろう。更に、フロント移送モジュール44のための単一のロードロックが、そのフロントモジュール44への入口にとって充分であることは、当業者に容易に明らかであろう。

【0041】

第1の代替的な金属堆積クラスツールにおいて、フロント移送モジュール44は、大気圧で動作して、半導体ウエハのために不活性ガス環境を与える。第1の代替的な金属堆積クラスツールにおいて、第3および第4のロードロックは、フロント移送モジュール44をバック移送モジュール52に連結する。また、第1の代替的な金属堆積クラスツールにおいて、不活性ガス注入装置 (arrangement) は、フロント移送モジュールに連結される。

【0042】

第2の代替的な金属堆積クラスツールにおいて、第1および第2の超臨界プロセッシング・モジュール、48および49と、第1および第2の金属堆積モジュール56および57は、単一の移送モジュールに連結される。好ましい金属堆積

ツールがそれぞれの移送モジュールについてモジュールをアレンジすることによって超臨界プロセッシング・モジュールを金属堆積モジュールから分離するため、第1の代替的な金属堆積ツールは、好ましい金属堆積ツール40より好ましくない。これは、クリーナ金属堆積プロセスを与える。第1の代替的な金属堆積ツールは、参照することによりその全体をここに取り込む、2000年11月1日に提出の米国特許出願第09/704,641号に教示される。

【0043】

添付の請求項によって定義される本発明の精神および範囲から逸脱することなく、好ましい態様に他の種々の修正を加えることが可能であることは、当業者に容易に明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明の好ましい方法を模式的に説明する。

【図2】

図2は、本発明の代替的な方法を模式的に説明する。

【図3】

図3は、本発明の好ましい金属堆積クラスタツールを説明する。

【図1】

20 →

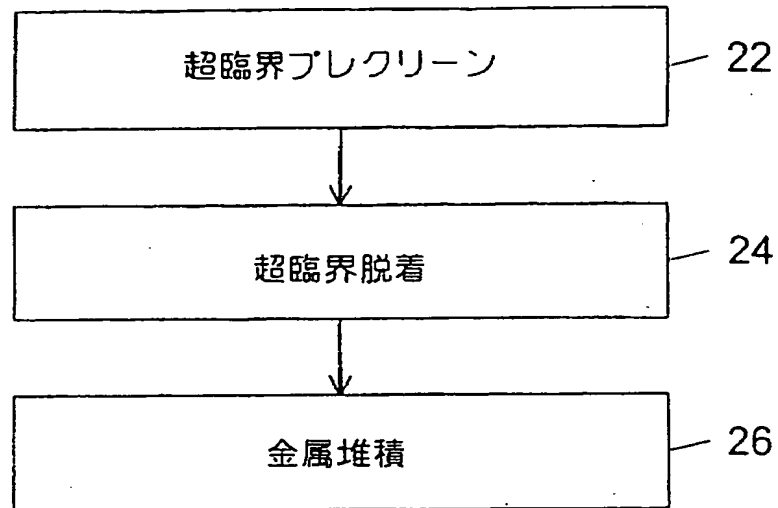


FIG. 1

【図2】

30 →

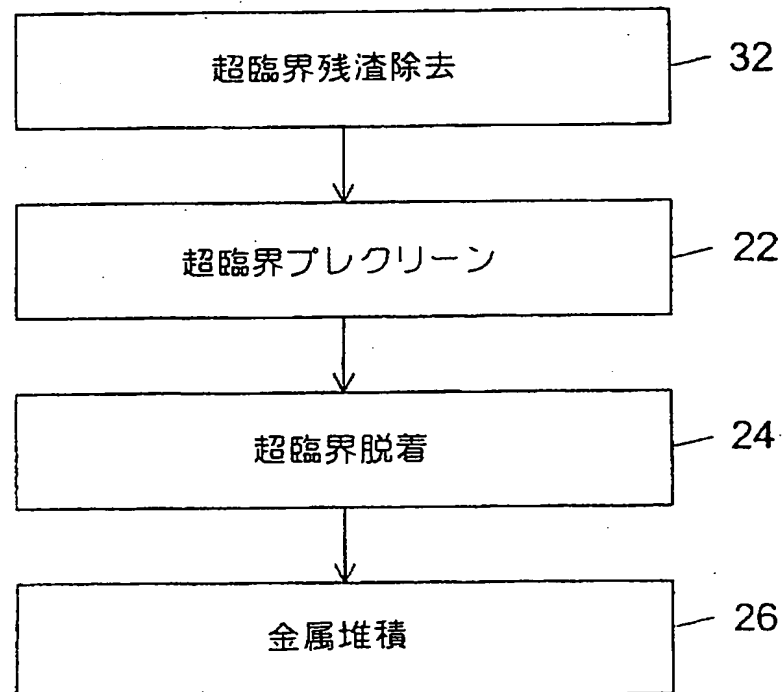


FIG. 2

【図3】

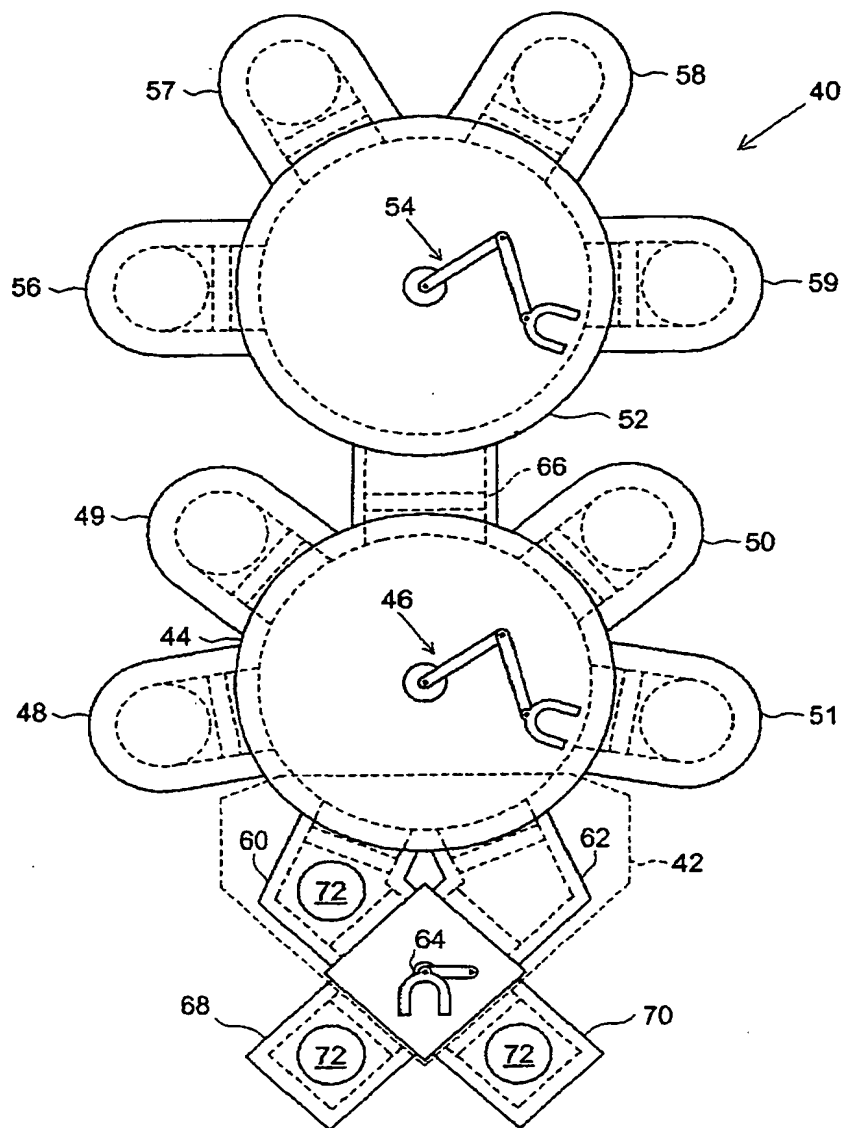


FIG. 3



【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 In International Application No.  
 PCT/US 01/13278

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 H01L21/768 H01L21/3205 H01L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 024 801 A (DOUGLAS MONTE A ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) column 7, line 7 - column 10, line 22; figures 1-3	19 31-41
A	---	---
Y	EP 0 822 583 A (TEXAS INSTRUMENTS INC) 4 February 1998 (1998-02-04)	1-3, 10-14, 16-30
A	column 1, line 16 - line 20 column 5, line 42 - column 6, line 48; figures 1,2	8,9,15
Y	US 5 403 621 A (JACKSON DAVID P ET AL) 4 April 1995 (1995-04-04)	1-3, 10-14, 16-30
	the whole document	---
	---	---
	-/-	---

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*S\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 2001

Date of mailing of the international search report

27/11/2001

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Micke, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No  
PCT/US 01/13278

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 829 312 A (TEXAS INSTRUMENTS INC) 18 March 1998 (1998-03-18) column 4, line 1 -column 5, line 27	1-30
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 507 (E-0998), 6 November 1990 (1990-11-06) - & JP 02 209729 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 21 August 1990 (1990-08-21) abstract; figures 1-3	1-30
P,A	DE 198 60 084 A (SIEMENS AG) 6 July 2000 (2000-07-06) column 5, line 61 - line 67 column 6, line 57 -column 7, line 27; figures 4,5	31-41

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No.

PCT/US 01/13278

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6024801	A	15-02-2000	EP 0746013 A2 JP 8330266 A	04-12-1996 13-12-1996
EP 0822583	A	04-02-1998	EP 0822583 A2 JP 10135170 A TW 408362 B US 5868862 A	04-02-1998 22-05-1998 11-10-2000 09-02-1999
US 5403621	A	04-04-1995	CA 2079629 A1 DE 69225299 D1 DE 69225299 T2 EP 0546452 A1 JP 5345985 A MX 9207221 A1	13-06-1993 04-06-1998 17-12-1998 16-06-1993 27-12-1993 01-12-1993
EP 0829312	A	18-03-1998	EP 0829312 A2 JP 10099806 A TW 399226 B US 5868856 A	18-03-1998 21-04-1998 21-07-2000 09-02-1999
JP 02209729	A	21-08-1990	NONE	
DE 19860084	A	06-07-2000	DE 19860084 A1 WO 0039847 A1	06-07-2000 06-07-2000

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 4M104 DD22 DD23 DD33 DD43 HH08

HH15

5F043 AA30 BB27 EE40 FF06 GG02

5F046 MA07

## 【要約の続き】

る。真空モジュールは、金属堆積モジュールを移送モジュールに連結させる。操作において、金属膜を堆積させるための装置は、超臨界プレクリーンステップ、超臨界脱着ステップおよび金属堆積ステップを行う。